

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）申請專利，申請日期：案號：，☐有☐無主張優先權
日本1999/01/22特願平11-013845☒有☐無優先權

有關微生物已寄存於：寄存日期：，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

技術範疇

本發明關於一種鍍層之方法與裝置及鍍層結構，例如一種適於在一接觸孔或互連渠溝內形成銅互連部之方法與裝置，以及在一半導體積體裝置內之互連結構。

發明背景

傳統上在建構於半導體晶圓(以下簡稱為晶圓)上之高密度積體電路的細微接觸孔或互連渠溝內形成鋁互連部。但現今之趨勢為以銅互連部取代鋁互連部，因為銅對電遷移的阻力有限。由於在接觸孔和互連渠溝內之銅互連技術，一種習稱為金屬鑲嵌法(Damascene)之議題被視為是未來減少半導體裝置製造成本的希望，因為此種方法無須在互連部間之空間填入一絕緣膜夾層且能在一開口內形成具備高縱橫比之互連部，其中在此種金屬鑲嵌法中銅互連材料以鍍層方式填入開口內且互連材料之無用部分由化學機械研磨法加以研磨除去。

圖1至4為利用金屬鑲嵌技術進行銅互連處理之剖面簡圖(此處所示為雙金屬鑲嵌技術)。

易言之，在圖中所示處理中，絕緣層34和35(例如以二氧化矽製成之絕緣層)堆在以蝕刻或類似方式形成於晶圓31上之銅互連部32a和32b上(在銅互連部上下表面均具備屏障層33)，然後以蝕刻或類似方式形成一接觸孔36和互連渠溝37並以建構一互連材料之鍍層銅構成銅互連部。在互連過程中，在一屏障層38如圖1所示形成後，作為鍍層晶核之晶種層39如圖2所示形成於接觸孔36和互連渠溝37內，

五、發明說明 (2)

在晶種層形成後如圖3所示形成一銅鍍層40 (圖3為圖2接觸孔36附近區域的放大剖面圖)且鍍層40經研磨以如圖4所示在接觸孔36內形成一銅互連部43。此外，同時在互連渠溝37內形成與接觸孔36內相似之銅互連部。

但是，容易如圖中所示分別在互連部之上和之內產生一凹口42和一接縫41。隨著此種現象產生如下列(1)至(4)之幾個問題：(1)由於一鍍層膜澱積在晶圓31表面上、特別是優先澱積在盲孔(接觸孔)36的開口附近，如此會限制盲孔36直徑D的最小值為0.25微米且該孔之最高縱橫比約為5；(2)以鍍層方式填滿盲孔36能藉由選擇有效添加劑組合使其成為可行，但當選擇性結合添加劑以鍍層一小直徑盲孔時，會在一寬開口渠溝內得到幾近平坦表面面層而在一小直徑盲孔的頂部形成一隆起表面面層，也就是難以在一小直徑盲孔內得到一平坦表面面層，如此增添化學機械研磨處理的難度；(3)如圖2所示，當形成晶種層39時，該晶種層39並非在盲孔36側壁上以均勻厚度形成，其傾向於在盲孔36和互連渠溝37的上表面和開口附近區域內為較厚，此種晶種層39之空間厚度分布大幅分散實為鍍層之空間厚度分散的肇因；(4)此外，當鍍層係在一旋轉電極型裝置內進行時，會發現到沿著直徑的厚度差異，例如8吋晶圓的厚度差異約為3%而12吋晶圓的厚度差異約為5%，此對在整個晶圓表面達到全區域一致平整產生困難。

發明目的及概述

因此本發明有一目的在提出一種高生產率鍍層方法及裝

五、發明說明 (3)

置，其即使在高縱橫比之孔內以及在大面積鍍層區域上均能鍍上均勻、良質且高平面性之互連部，本發明並提出一種鍍層結構。

依據本發明之一觀點，在此提出一種鍍層方法，其中至少有一孔鍍上一金屬，該方法包含；第一步驟為去除在一鍍層區內之原在有機物質；第二步驟為在第一步驟之後使一鍍層區表面親水化；第三步驟為使一耦合劑與第二步驟親水化處理表面結合；第四步驟為在第三步驟之後使一催化金屬與該表面處之耦合劑結合；第五步驟為在第四步驟之後讓該催化金屬曝光以使其活化；第六步驟為在第五步驟之後於該活化表面上進行化學鍍。

依據本發明之一種鍍層方法，當至少一孔如一盲孔經鍍層以作為一鍍層區時，由於鍍層區內之原在有機物質經去除且該表面經親水化處理，然後一催化金屬與一耦合劑結合(該耦合劑與該表面結合)，且該表面經曝光、活化然後作化學鍍，是以鍍層均勻產生在該孔之開口、底部和側壁處且不在需要晶種層，此與傳統鍍層方法有所不同。因此，不單是平坦表面，連高縱橫比的孔也能鍍上良質均勻鍍層，此外能在孔的頂部形成高平坦度之鍍層。因此，在鍍層之後的拋光作業能易於進行且化學鍍能在拋光之後直接進行而無須物理性表面加粗處理或熱處理(參見日本專利第93-101974 A號)，藉此促成一種高生產率鍍層方法。

依據本發明之另一觀點，在此提出一種鍍層裝置，其中至少有一孔鍍上一金屬，該裝置包含：一預處理段，在此

五、發明說明(4)

進行第一步驟之去除一鍍層區內的原在有機物質、第二步驟之在第一步驟之後使該鍍層區之一表面親水化、第三步驟之使一耦合劑與第二步驟親水化處理表面結合、第四步驟之在第三步驟之後使一催化金屬與該表面處之耦合劑結合、第五步驟之在第四步驟之後讓該催化金屬曝光以使其活化；一化學鍍段，在此進行第六步驟之在第五步驟之後於該活化表面上進行化學鍍。依據本發明能提供一種具良好再現性之化學鍍裝置，因為該裝置以前述鍍層方法為基礎，該裝置包含預處理段和一化學鍍段。

依據本發明之另一觀點，在此提出一種鍍層結構，該鍍層結構由對至少一孔鍍上一金屬構成，其中一耦合劑與一鍍層區之羥基化表面結合，一催化金屬與該耦合劑結合且一化學鍍層形成於該表面上以該催化金屬夾置二者間。依據本發明，由於一化學鍍層依據本發明之鍍層方法形成，如此提供一優異鍍層結構。

圖式簡單說明

圖1為一剖面圖，其簡略繪出依據一習知實例之一鍍層步驟。

圖2為一剖面圖，其簡略繪出依據該習知實例之另一鍍層步驟。

圖3為一剖面圖，其簡略繪出依據該習知實例之另一鍍層步驟。

圖4為一剖面圖，其簡略繪出依據該習知實例之另一鍍層步驟。

五、發明說明(5)

圖5為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明之一實施例之一化學鍍步驟。

圖6為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍步驟。

圖7為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍步驟。

圖8為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍步驟。

圖9為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍步驟。

圖10為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明之一實施例之一化學鍍裝置實例。

圖11為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍裝置實例。

圖12為一剖面圖，其簡略繪出依據本發明該實施例之另一化學鍍裝置實例。

較佳實施例說明

以下參照圖式說明本發明之較佳實施例。

關於依據本發明之鍍層方法與裝置及鍍層結構中之一鍍層區表面，如圖5所示，預先分別在作為接觸孔之孔6底部的銅互連部2表面上，以及如圖6所示，在孔6側壁表面和一絕緣膜5上提供作為屏障層3和7之氮化鈮(此外，同樣地在該銅互連部之下表面上提供另一屏障層3，此屏障層以一虛線表示且在以後各圖中均未顯示)。源自先前處理中所用真

五、發明說明(6)

空裝置及/或潔淨室內部空氣所含少量有機氣體且歸類為有機物質之污染物在多數情況下被吸收到屏障層上成為一單分子薄膜。因此，需要在由鈦或其化合物如氮化鈦所建構之屏障層7形成於至少該孔表面上之後讓該屏障層的表面氧化以去除此等有機物質作為一預處理。另外，在這些處理之後，該表面經一氧化劑處理以使其羥基化；在羥基化處理之後，該羥基化表面與一矽烷耦合劑或一鈦酸鹽耦合劑反應，此等耦合劑包含一種易於與一催化金屬膠體用防護劑之一金屬組形成一配價鍵之原子或原子團；經反應表面以該催化金屬之膠體溶液處理以讓該催化金屬膠體用防護劑內之金屬組成與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑之一作用團形成一配價鍵；在經膠體溶液處理後，去除殘餘未形成配價鍵之過量防護劑以曝光該催化金屬並使其活化；最後讓該活化表面經一化學鍍溶液處理，該化學鍍溶液中包含一螯合劑和一還原劑且不含鹼性金屬，藉此完成銅或鎳之化學鍍。

由於在實際裝置製造中本質上附著於晶圓表面上的污染有機物質不會超過一個分子厚，僅需要對晶圓進行一濕處理程序作為屏障層上附著有機物質之去除處理，其中該濕處理為利用室溫下流率約1至30公升/分之臭氧/水混合物(臭氧濃度為0.5 PPM或更大，較佳為5至15 PPM)於一旋轉杯件內沖洗約10秒至20分，如圖10和11所示。在該濕處理中，噴嘴形式並未指定，且若透過濕表面部分以聚四氟乙烯(PTFE)、不銹鋼、鈦或類似材料構成之活水超音波噴

五、發明說明 (7)

嘴對該臭氧/水混合物加入超音波，則該濕處理會更為有效且能減少處理時間。除前述處理外，可經由一乾處理進行有機物質污染物去除作業作為一預處理，此等乾處理例如在紫外線輻照下之臭氧處理、氧氣等離子灰化處理等。

在前述羥基化處理中，屏障層7之表面及圖6所示構成孔6底部互連部之金屬及/或其化合物在水中氧化，藉此使該表面親水化且-OH團有效地形成於該表面上。因此，倘若該羥基化處理為一臭氧/水混合物處理，最好讓該羥基化處理與有機物質去除處理同時發生。但，當該有機物質去除處理為乾式時，由於在羥基化處理中任何物質或任何處理只要具有使構成一屏障層之金屬或其化合物氧化之能力即有可能被用到；該羥基化處理以下述為例：與該有機物質去除處理相似之一臭氧/水混合物處理，一硫酸/過氧化氫處理，一次氯酸處理，一高錳酸鉞處理及其他。

一種可利用一矽烷耦合劑或一鈦酸鹽耦合劑進行之處理法最為適用，該處理法在羥基化處理中形成之-OH團與一耦合劑相互反應以形成一化學鍵，其所以最為適用係因為此等耦合劑具有與防護下一程序中所用鈰膠體催化劑之錫形成一配價鍵的能力，此由位在一碳氫化合物分子鏈內或/且在該等耦合劑之碳氫化合物分子鏈內一矽原子或一鈦原子之相反端之一氨基團和一硫醇團形成。此外，已經過一矽烷耦合劑或一鈦酸鹽耦合劑處理之表面具有與一耦合劑鍵結分子尺寸相符之凹下/凸起表面粗糙度並因而作成同樣粗糙。因此，若該耦合劑處理表面能將其親水性維持在讓

五、發明說明 (8)

下一程序中所用膠體催化金屬吸收於該處理後表面上之程度則能說該耦合處理已充分執行。此等矽烷耦合劑和鈦酸鹽耦合劑以在分子鏈內或其一末端具有例如-OH團、-COOH團或-OR團之化合物作為代表，其中R為一烷基團。

最好作為鈦膠體防護劑之氯化錫之一錫原子經由利用受氯化錫防護之催化金屬(例如鈦)膠體溶液之處理與矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑內之一氨基團或硫醇團反應以形成一配價鍵，藉此使鈦膠體與該表面結合。易言之，使受氯化錫防護之鈦膠體溶液在已經過前述耦合劑處理之晶圓1上作用，藉此使鈦膠體內之錫原子能與晶圓1上之矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑內的氨基團或硫醇團反應以形成配價鍵，且因而獲得鈦膠體與該表面之強力鍵結。

在此案例中，只要是類似於Shipley Co., Ltd.所生產之催化劑9F的任何類型鈦膠體催化劑均能適用。但，由於該鈦膠體催化劑係用於一半導體製程中，因此以防護劑為氯酸錫之鈦膠體催化劑為較佳。

並未參與晶圓1表面配價鍵之過量氯化錫透過一水溶液如氟化硼(HBF_4)或硫酸(H_2SO_4)洗滌清除以露出鈦，從而完成一項預處理。一種包含氟化硼之活化劑如Shipley Co., Ltd.所生產之促進劑19在清洗/去除的品質和效能方面為最佳。另一方面，一硫酸基活化劑如促進劑240(其與促進劑19類似)為更佳，因為此活化劑就環境保護觀點而言為較好，但此活化劑在品質和效能方面則稍有問題。

當鈦膠體溶液作成僅在晶圓1上作用時，鈦膠體僅在晶圓

五、發明說明(9)

1上被吸收。因此，在此情況下產生一個問題就是活化處理無法以施加超音波之方式進行，因為倘若作超音波處理則會把鈇去掉。但，在一晶圓曾如前文所述受過包含-NH₂團或-SH團之矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑之預處理，且隨後一鈇膠體與此等團反應形成一配價鍵時，鈇因一化學鍵而牢固地附著於表面上，因而能使施加超音波之方式進行活化處理。在此案例中，即使縱橫比大到1:4或更高且直徑小到0.3微米或更小之盲孔也受到充分有效處理，且即使在縱橫比達1:10且直徑為0.18微米之盲孔內亦能達到均勻鍍層。

前述預處理係在一杯件內進行，因此如圖10及11所示能在其內進行多種處理之旋轉杯裝置為較佳，亦能使用如圖12所示之浸漬浴型。

前述為化學鍍進行之預處理不僅能為前述之半導體晶圓互連處理進行，亦能為任何類型之金屬或無機物件表面處理進行，其讓未經過物理性表面粗糙化處理即具有高度可塗佈能力之強力、精確鍍層得以實現。

在此案例中，最好使用含有以下化合物之化學鍍液體：一銅或鎳之鹽類；一兩性離子型螯合劑如氨基醋酸；一銨鹽形式之螯合劑如琥珀酸銨；一還原劑如次磷酸銨；及一非離子型表面活性劑、一陽離子表面活性劑、及一銨鹽形式陰離子表面活性劑。易言之，為製備一化學鍍液體，一銅或鎳之鹽類；一兩性離子型螯合劑如氨基醋酸；及一銨鹽形式螯合劑如琥珀酸銨與蘋果酸銨混合在一起且此混合

五、發明說明 (10)

物之pH值藉由添加氨水之方式調節，且所得混合物再與一不含鹼金屬離子之還原劑(如次磷酸銨、次磷酸、硼氫化銨、聯銨和福馬林)混合，然後更與一表面活性劑、一非離子型表面活性劑；一陽離子表面活性劑；及一銨鹽形式陰離子表面活性劑混合。

如前所述，一螯合劑、一還原劑(例如次磷酸銨)及一表面活性劑(例如一銨鹽形式陰離子表面活性劑)均為銨鹽形式且利用氨水調整pH值，且一期望化學鍍液體組成如下：

氯化銅或氯化鎳：10至100克/公升(可使用硫酸銅、硫酸鎳、氨基磺酸銅或氨基磺酸鎳替代)

氨基醋酸：2至50克/公升(可使用另一兩性離子型螯合劑如其他氨基酸替代)

琥珀酸銨：2至50克/公升(可使用銨鹽如蘋果酸、琥珀酸、丙二酸和甲酸其中之一替代)

次磷酸銨：2至50克/公升(可使用次磷酸、福馬林、聯銨、硼氫化銨等替代)

氨水：5至200毫升/公升(pH值調整為6至12範圍內之一必要值)

月桂基硫酸銨：0.1至20毫克/公升(當pH值為酸性時使用一陽離子表面活性劑，當pH值為中性時使用一陰離子表面活性劑，當pH值為酸性或中性時使用一非離子表面活性劑)

依此方式，最好使用一種加入10 ppm或更多催化金屬鹽之化學鍍液體，該催化金屬鹽例如為鎳、鈷、鈮或金之鹽

五、發明說明 (11)

類，其作為一鍍層反應加速劑。

此外，濕狀態處理最好是在前述步驟中於超音波影響下進行。為使濕處理生效，每一濕處理最好依下述進行：使用如圖10和11所示之一旋轉杯型裝置或如圖12所示之浸漬浴型裝置，每一前述步驟在一隔室內進行，一處理液在物件旋轉之同時散佈於待鍍物件上，或者是將物件浸漬於處理液中並以預定溫度加熱該物件。藉由使用該裝置讓每一步驟可以進行，如此讓包含預處理和化學鍍在內之一系列步驟得以施行。圖10和11為相同裝置之簡圖。在該裝置中，支撐於一轉軸14上且內部嵌入一加熱器之轉檯15位於一杯件13內，經由配置於轉檯15上所支承之晶圓1（其在圖10至12中代表於一積體電路製造階段內之晶圓）上方的噴嘴18（18a代表一晶圓清洗噴嘴，其能改為供應臭氧；18b為一羥基作用噴嘴；18c為一耦合噴嘴；18d為一鉍膠體催化劑噴嘴；18e為一活化液噴嘴）對該晶圓1供應一預定液體，還有自配置於該晶圓下方之一後表面水洗噴嘴19供應一清洗用水。此外，因轉檯15旋轉產生之空氣壓力自一排氣埠17排出，所供應清洗用水及其他自一排水埠16排出。圖10顯示一預處理程序且噴嘴18a至18e下方所標示箭頭代表各步驟中透過噴嘴18a至18e供應之處理液。圖11顯示一化學鍍步驟且參考符號18a代表一純溫水噴嘴，18b代表一化學鍍液體噴嘴且噴嘴下方所示箭頭代表各步驟中之處理液供應。此外，為使有效鍍層得以進行，將嵌入轉檯15內之一加熱器20控制在30至90℃的範圍內以供應一加熱過鍍

五、發明說明 (12)

層液。此外，圖12為一浸漬浴型裝置，且在該裝置中一處理液28自一管路22供應至一浸漬槽21內，該浸漬槽在其底部具備一超音波振動器23。一溢流液體28一旦如圖中箭頭所示流下到一儲槽24內即隨後會自一排水埠25排出。一晶圓1支承於一直角旋轉機構26之晶圓支承段27上且浸漬於處理液28內，其中一預定處理液28依據每一步驟供應以進行相應之預定處理。

此二裝置均能廣泛地在室溫至90℃的溫度範圍內使用，但實際上要看pH值而定。所用液體在整個溫度範圍內都非常穩定且不會在溫度範圍內分解。為了不要污染每一處理液，最好是使用能密封的旋轉杯件。但，倘若浸漬槽的頂部以一薄膜或類似物件堵在頂上密封，該浸漬槽亦能夠避免污染處理液地使用。在此二類型中，最好是使用超音波，其波長可為任意選擇，最好是頻率為1百萬赫茲或更高之高頻超音波，因為盲孔的直徑小到1微米或更小。在此程序中，最好在每一步驟之後使用含有1%或更少溶解氧之清洗用水或循環用水。亦即避免發生鍍膜氧化且利用含有1%或更少溶解氧之清洗用水或循環用水維持高導電性。此外，最好在化學鍍之後施加一烘烤處理。易言之，由於在化學鍍膜內的結晶尺寸為小，此外在如圖7所示之孔的鍍層區內會產生一閉合接縫9（但其內未產生空洞），該烘烤處理在一非活性氣體或真空內以300至500℃進行以讓接縫9能如圖8所示消弭。

藉由前述之鍍層方法及裝置，得以在孔徑為0.25微米或

五、發明說明 (13)

更小且孔縱橫比為5或更大之情況下(實際情況為孔徑為0.13微米且縱橫比為10或更大)進行，如此讓具有較小孔徑和較大縱橫比之孔有可能成功地作化學鍍。

依據前述實施例，能夠在一屏障層如以鈦或鈦化合物、鉭或鉭化合物製成之層的整個表面或者是未經物理性表面粗糙化處理或高溫熱處理之整個表面上形成一均勻堅固化學鍍膜，且能在一盲孔內獲得低氧含量之高品質鍍膜且未隨接縫產生空洞，其鍍膜接縫在化學鍍之後以一熱處理作業消弭之並確保高度結晶狀態。

此外，在一晶圓或類似物件表面上之一OH團與一矽烷耦合劑或一鈦酸鹽耦合劑形成一化學鍵(共價鍵)，且鈦粒子與該表面形成一化學鍵(配價鍵)。因此，該化學鍍膜對該表面之黏附力原則上為強力，且能利用不會在處理液內產生氣泡之超音波進行活化和化學鍍，此在過去是不可能達成的。

因此，能在孔徑為0.25微米或更小且縱橫比為5或更大之一盲孔內以銅或鎳形成一化學鍍膜。

此外，能在8吋和12吋晶圓上形成對整個表面皆為均勻厚度之鍍膜。由於晶圓表面於鍍層之後在鍍膜厚度例如為0.5微米之時於一盲孔頂部會有深度小到0.1微米或更小的凹口，在下一步驟中之化學機械研磨處理能如圖9所示般輕易施行。

在此應了解到本發明之化學鍍方法對於鍍膜之厚度一致性及細微特徵覆蓋之表現極佳，此特質係為前述之各種發

五、發明說明 (14)

明物的結果，並非僅由利用一習知化學鍍技術即可獲得。易言之，在僅利用一習知化學鍍技術之案例中，表面粗糙化並未實現且鈀催化劑不會充分黏附於一平坦表面，結果為無法成功鍍層，因為黏附力為弱。除了這個問題之外，在化學鍍過程中會因副反應產生細微氣泡，如此使習知技術不適用於在一小盲孔內鍍層。此外，由於鹼金屬離子如鈉包含在作為一化學鍍用螯合劑之有機酸鹽、一還原劑和一pH值調整液內，因此習知技術不適用於半導體製程。在本發明之化學鍍方法中，很明顯並無前述缺點。

在此應了解到前述實施例有可能以本發明之技術概念為基礎作各種不同變化。

舉例來說，氧化劑、還原劑及其他處理液不侷限於前述類型，每一者均得以具等效能力者替代之。此外，鍍層用裝置亦不侷限於圖10和12所示，其亦得以具等效性能之裝置替代。再者，一鍍層物件並不侷限於半導體晶圓之積體電路內所用之雙金屬鑲嵌互連結構及單金屬鑲嵌互連結構，亦能施加於多種其他類型之互連結構以及所有其他鍍層物品。

如前所述，依據本發明，當至少一孔如一盲孔受鍍作為一鍍層區，存在於該鍍層區上之有機物質被去除且其表面經親水化處理，然後一耦合劑與該表面結合且一催化金屬與該耦合劑結合，讓該催化金屬曝光以使其活化，接著在該表面上作化學鍍。因此，因該化學鍍而在不需要晶種層之狀態下於開口處及底部與側壁上產生均勻鍍層，此為本

五、發明說明 (15)

發明之化學鍍方法與習知鍍層不同之處。因此之故，不僅能在一平坦表面上達成一均勻良質鍍膜，亦能在高縱橫比之孔內達成此等鍍膜，其中該孔之頂部能填滿一高平坦度鍍層。因此，由於能輕易著手於鍍層之後的拋光作業且能在未經物理性表面粗糙化處理或熱處理之狀態下達成直接化學鍍作業，本發明能夠提出一種鍍層方法及具高生產率之鍍層結構。

主要元件符號表

1, 31	晶圓
2, 11, 32, 32b, 43	銅互連部
3, 7, 33, 38	屏障層
4, 34, 35	絕緣層
5	絕緣膜
6	孔
8, 40	銅鍍層
9, 41	接縫
10, 42	凹口
13	杯件
14	轉軸
15	轉擡
16, 25	排水
17	排氣埠
18, 18a, 18b, 18c, 18d, 18e, 19	噴嘴
20	加熱器

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

21	浸漬槽
22	管路
23	超音波振動器
24	儲槽
26	直角旋轉機構
27	晶圓支承段
28	處理液
36	接觸孔
37	互連渠溝
39	晶種層

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 鍍層之方法與裝置,及鍍層結構)

本發明提出一種鍍層方法及裝置，其中在一半導體積體電路裝置之細微尺度的一個接觸孔和一個互連渠溝內進行化學澱積銅鍍，本發明亦提出一種鍍層結構。源自之前步驟所攜行有機氣體之有機材料由一盲孔的內表面除去，隨後屏障層的表面遭受預定之預處理，這些預處理包括一羰基化處理、一耦合處理、一鈀膠體溶液處理等，在這些預處理之後，銅之化學鍍在超音波的影響下如所欲地作用。因此，在該孔之內側和外側上形成一均勻良質鍍層且在此鍍層作用之後之化學機械研磨處理(CMP)能輕易進行。

英文發明摘要(發明之名稱: METHOD AND APPARATUS FOR PLATING, AND PLATING STRUCTURE)

There is a method and apparatus for plating in which electroless copper plating is performed in a contact hole and an interconnect trench on a minute scale of a semiconductor integrated circuit device, and a plating structure. Organic material originated from an organic gas carried over from the preceding step is removed from the inner surface of a blind hole, thereafter the surface of the barrier layer is subjected to predetermined pretreatments comprising a hydroxylation treatment, a coupling treatment, a Pd colloidal solution treatment and the like, and following the pretreatments, electroless plating with copper is effected desirably under influence of ultrasonic waves. Hence, a uniform, good quality plating layer is formed inside and outside the hole and a CMP processing following the plating is performed with ease.

六、申請專利範圍

成與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑反應形成一配價鍵；

在經膠體溶液處理後，去除並未形成配價鍵之過量防護劑以進行一活化處理，其中使該催化金屬曝光；及

在該活化處理之後，已受到該活化處理之該表面受一包含一螯合劑和一不含鹼金屬之還原劑的化學鍍液體處理，藉此在該表面上產生銅或鎳之化學鍍層。

3. 如申請專利範圍第2項之鍍層方法，其中作為鈰膠體防護劑之氯化錫的一錫原子與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑內之一氨基團和一硫醇團反應以形成一配價鍵，並使鈰膠體與該表面藉由受氯化錫防護之一鈰膠體溶液的處理而結合。
4. 如申請專利範圍第2項之鍍層方法，其中使用含有以下化合物之化學鍍液體：一銅或鎳之鹽類；一兩性離子型螯合劑如氨基醋酸；一銨鹽形式螯合劑如琥珀酸銨；一還原劑如次磷酸銨；及一非離子型表面活性劑、一陽離子表面活性劑、及一銨鹽形式陰離子表面活性劑。
5. 如申請專利範圍第4項之鍍層方法，其中使用加入10ppm或更多催化金屬鹽之化學鍍液體，該催化金屬鹽例如為鎳、鈷、鈰或金之鹽類，其作為一鍍層反應加速劑。
6. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中所有步驟中至少是在一濕狀態進行之處理係在超音波影響下進行。
7. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中該鍍層區表面上之有機物質係以利用一氧化劑之乾式及/或濕式氧化處

六、申請專利範圍

- 理去除。
8. 如申請專利範圍第7項之鍍層方法，其中該乾式氧化處理包括在紫外線輻照下之臭氧處理，等離子灰化處理及其他；而該濕式氧化處理包括以一臭氧/水混合物及其他進行之氧化處理。
 9. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中以鈦、鉭及其化合物製成之一屏障層的一個表面以一氧化劑作羥基化處理以在該表面上形成一羥基團。
 10. 如申請專利範圍第9項之鍍層方法，其中該氧化劑包括一硫酸/過氧化氫混合物之水溶液、一氨水溶液、高錳酸銨、一臭氧/水混合物等。
 11. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中在所有步驟之後使用含有1%或更少溶解氧之清洗用水或循環用水作清洗。
 12. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中在該化學鍍之後作一烘烤處理。
 13. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中所有步驟係在一隔室內發生。
 14. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中一處理液在一鍍層物件旋轉之同時散佈於該物件整體上，或是該物件為浸漬於該處理液內。
 15. 如申請專利範圍第14項之鍍層方法，其中對該物件以一預定溫度加熱。
 16. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中該孔之直徑為

六、申請專利範圍

0.25 微米或更小且該孔之縱橫比為5或更大。

17. 一種鍍層裝置，其中對至少一孔鍍上一金屬，該裝置包含：

一預處理段，在其內進行

第一步驟之去除一鍍層區內的原在有機物質，

第二步驟之在第一步驟之後使該鍍層區之一表面親水化，

第三步驟之使一耦合劑與第二步驟親水化處理表面結合，

第四步驟之在第三步驟之後使一催化金屬與該表面處之耦合劑結合，

第五步驟之在第四步驟之後讓該催化金屬曝光以使其活化；及

一化學鍍段，在其內進行

第六步驟之在第五步驟之後於該活化表面上進行化學鍍。

18. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中：

在該第一步驟內，形成於該至少一孔之一表面上的一個屏障層的一個表面經氧化以去除有機物質；

在該第二步驟內，該屏障層表面以一氧化劑作羥基化處理；

在該第三步驟內，一矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑與該羥基化表面反應，其中該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑含有易於與一催化金屬膠體用防護劑內之一金屬組成形成

六、申請專利範圍

一配價鍵之一原子或一原子團；

在該第四步驟內，藉由該催化金屬之膠體溶液處理，該催化金屬膠體所用防護劑內之金屬組成與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑之一作用團反應以形成一配價鍵；

在該第五步驟內，去除並未形成配價鍵之過量防護劑以進行一活化處理，其中使該催化金屬曝光；及

在該第六步驟內，已受到該活化處理之該表面受一包含一螯合劑和一不含鹼金屬之還原劑的化學鍍液體處理，藉此在該表面上產生銅或鎳之化學鍍層。

19. 如申請專利範圍第18項之鍍層裝置，其中作為鈰膠體防護劑之氯化錫的一錫原子與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑內之一氨基團和一硫醇團反應以形成一配價鍵，並使鈰膠體與該表面藉由受氯化錫防護之一鈰膠體溶液的處理而結合。
20. 如申請專利範圍第18項之鍍層裝置，其中使用含有以下化合物之化學鍍液體：一銅或鎳之鹽類；一兩性離子型螯合劑如氨基醋酸；一銨鹽形式螯合劑如琥珀酸銨；一還原劑如次磷酸銨；及一非離子型表面活性劑、一陽離子表面活性劑、及一銨鹽形式陰離子表面活性劑。
21. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中使用加入10ppm或更多催化金屬鹽之化學鍍液體，該催化金屬鹽例如為鎳、鈷、鈰或金之鹽類，其作為一鍍層反應加速劑。
22. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中所有步驟中至

六、申請專利範圍

少是在一濕狀態進行之處理係在超音波影響下進行。

23. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中該鍍層區表面上之有機物質係以利用一氧化劑之乾式及/或濕式氧化處理去除。
24. 如申請專利範圍第23項之鍍層裝置，其中該乾式氧化處理包括在紫外線輻照下之臭氧處理，等離子灰化處理及其他；而該濕式氧化處理包括以一臭氧/水混合物及其他進行之氧化處理。
25. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中以鈦、鉭及其化合物製成之一屏障層的一個表面以一氧化劑作羥基化處理以在該表面上形成一羥基團。
26. 如申請專利範圍第25項之鍍層裝置，其中該氧化劑包括一硫酸/過氧化氫混合物之水溶液、一氨水溶液、高錳酸銨、一臭氧/水混合物等。
27. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中在所有步驟之後使用含有1%或更少溶解氧之清洗用水或循環用水作清洗。
28. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中在該化學鍍之後作一烘烤處理。
29. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中所有步驟係在一隔室內發生。
30. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中一處理液在一鍍層物件旋轉之同時散佈於該物件整體上，或是該物件為浸漬於該處理液內。

六、申請專利範圍

31. 如申請專利範圍第30項之鍍層裝置，其中對該物件以一預定溫度加熱。
32. 如申請專利範圍第17項之鍍層裝置，其中該孔之直徑為0.25微米或更小且該孔之縱橫比為5或更大。
33. 一種鍍層結構，其為對至少一孔鍍上一金屬而形成，其中一耦合劑與一鍍層區之一羥基化表面結合，一催化金屬與該耦合劑結合且一化學鍍層形成於該表面上以該催化金屬夾在其間。
34. 如申請專利範圍第33項之鍍層結構，其中：
- 在該至少一孔之一表面上形成一屏障層；
- 一矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑與該屏障層之一羥基化表面反應，其中該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑含有易於與一催化金屬膠體用防護劑內之一金屬組成形成一配價鍵之一原子或一原子團；
- 該催化金屬膠體所用防護劑內之金屬組成與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑之一作用團反應以形成一配價鍵；
- 及
- 在已接受活化處理且催化金屬已曝光之該屏障層表面上形成由銅或鎳構成之一化學鍍層。
35. 如申請專利範圍第34項之鍍層結構，其中作為鈰膠體防護劑之氯化錫的一錫原子與該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑內之一氨基團和一硫醇團反應以形成一配價鍵，並使鈰膠體與該屏障層表面結合。
36. 如申請專利範圍第34項之鍍層結構，其中該化學鍍層以

六、申請專利範圍

一包含以下化合物之化學鍍液體構成：一銅或鎳之鹽類；一兩性離子型螯合劑如氨基醋酸；一銨鹽形式螯合劑如琥珀酸銨；一還原劑如次磷酸銨；及一非離子型表面活性劑、一陽離子表面活性劑、及一銨鹽形式陰離子表面活性劑。

37. 如申請專利範圍第36項之鍍層結構，其中使用加入10 ppm或更多催化金屬鹽之化學鍍液體，該催化金屬鹽例如為鎳、鈷、鈮或金之鹽類，其作為一鍍層反應加速劑。

38. 如申請專利範圍第34項之鍍層結構，其中該孔之直徑為0.25微米或更小且該孔之縱橫比為5或更大。

公告本

圖式

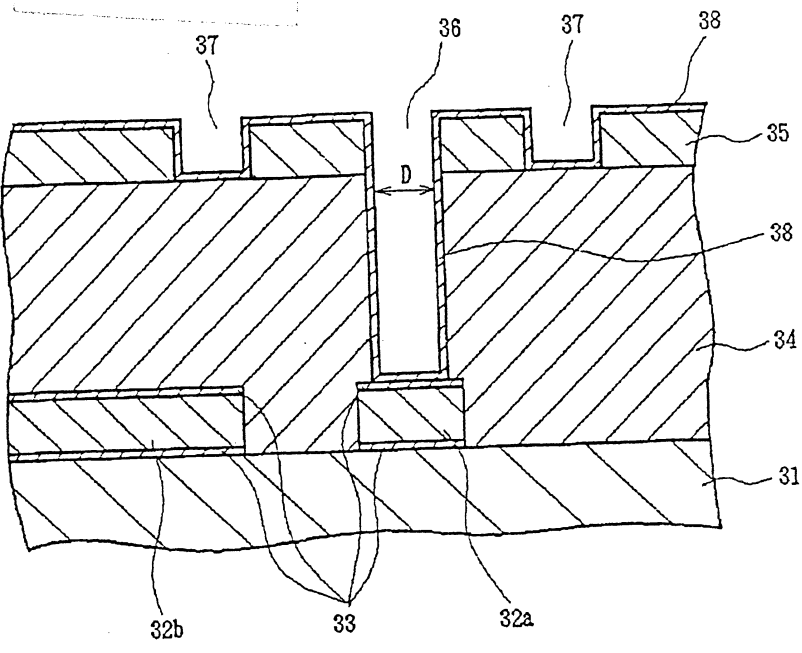


圖 1

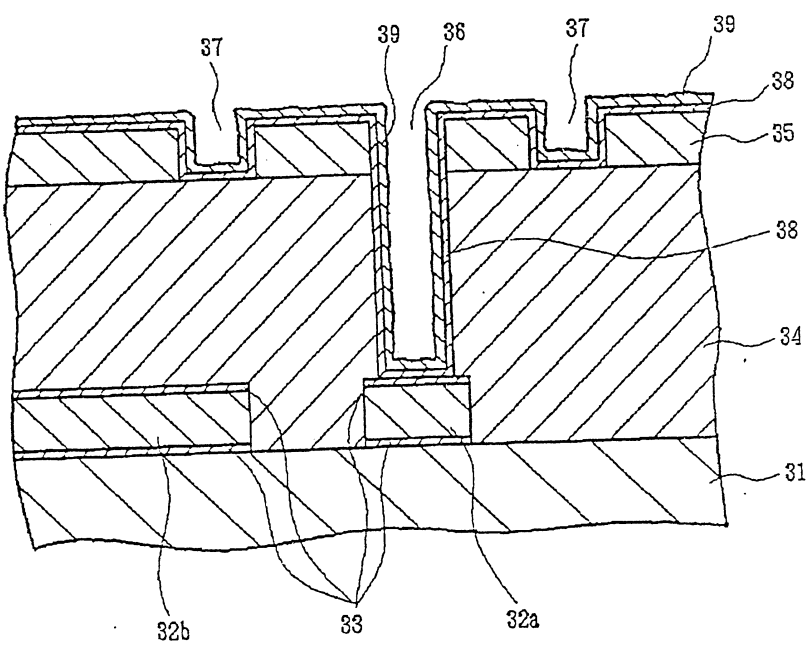


圖 2

圖式

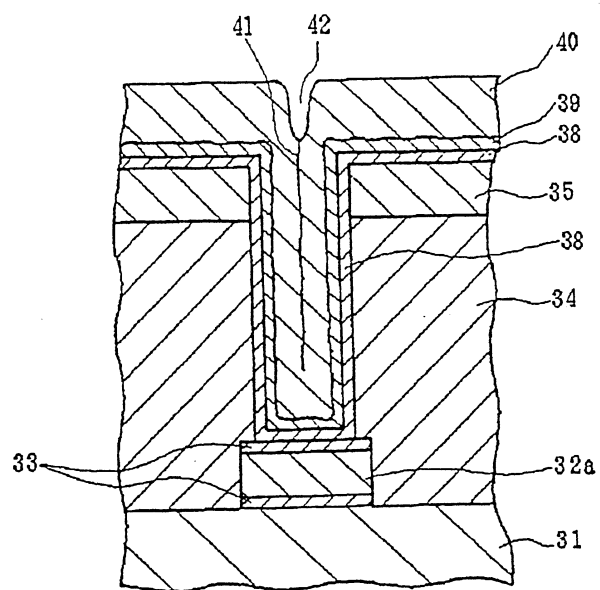


圖 3

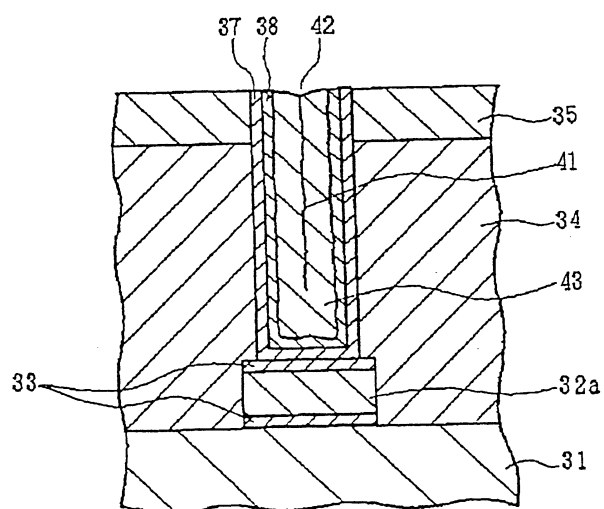


圖 4

圖式

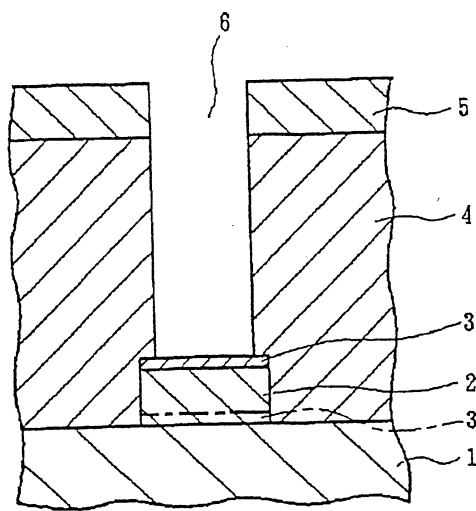


圖 5

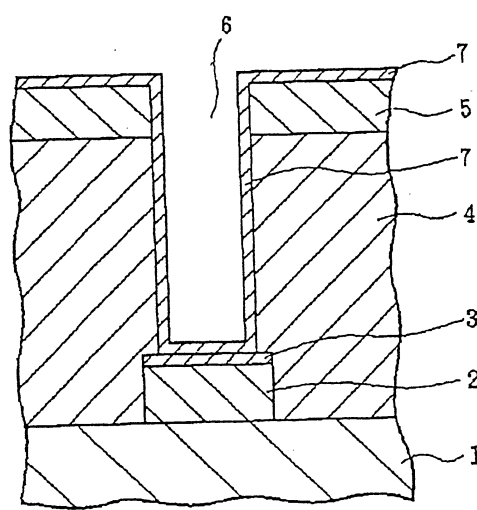


圖 6

圖式

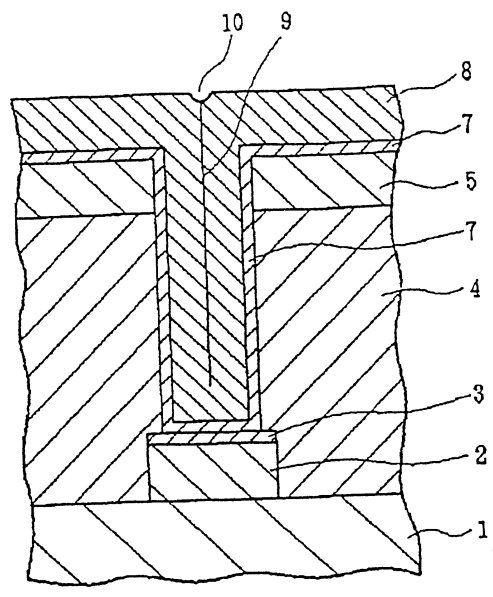


圖 7

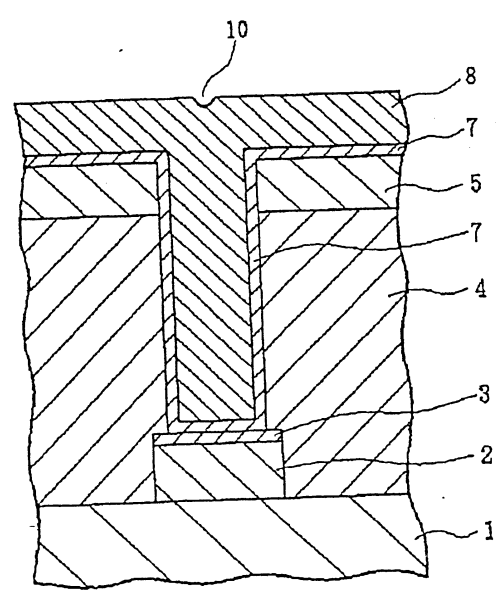


圖 8

圖式

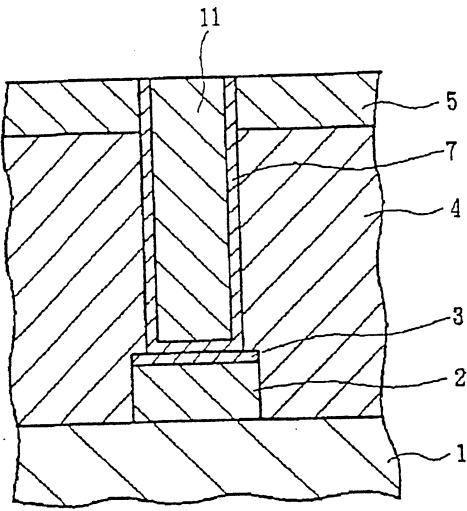


圖 9

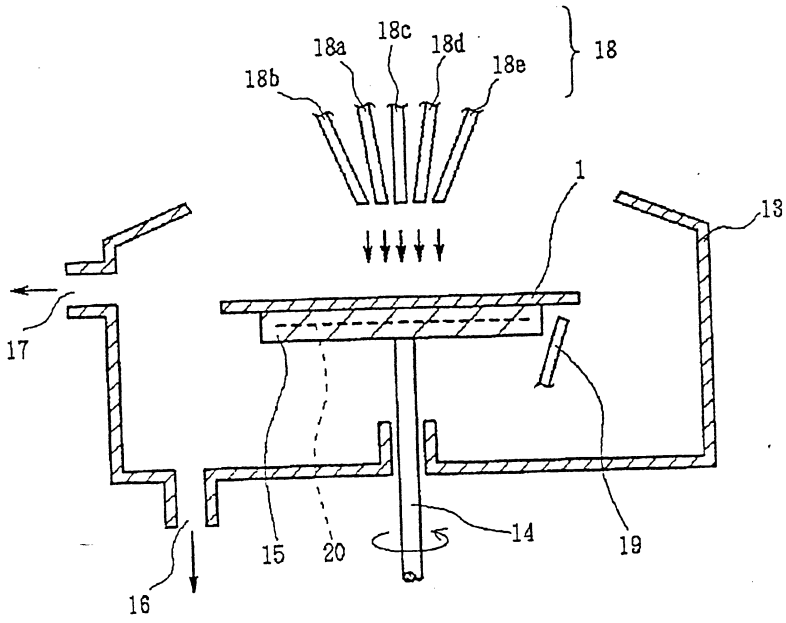


圖 10

圖式

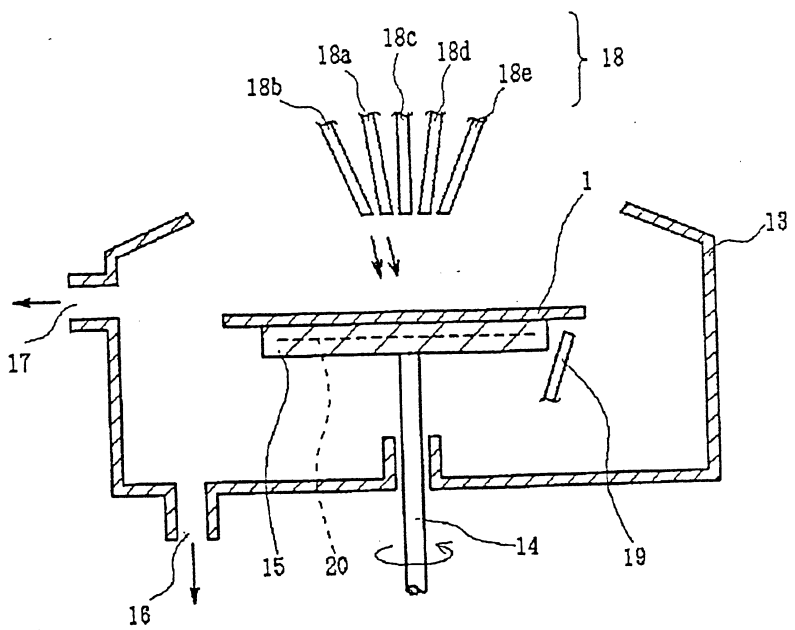


圖 11

圖式

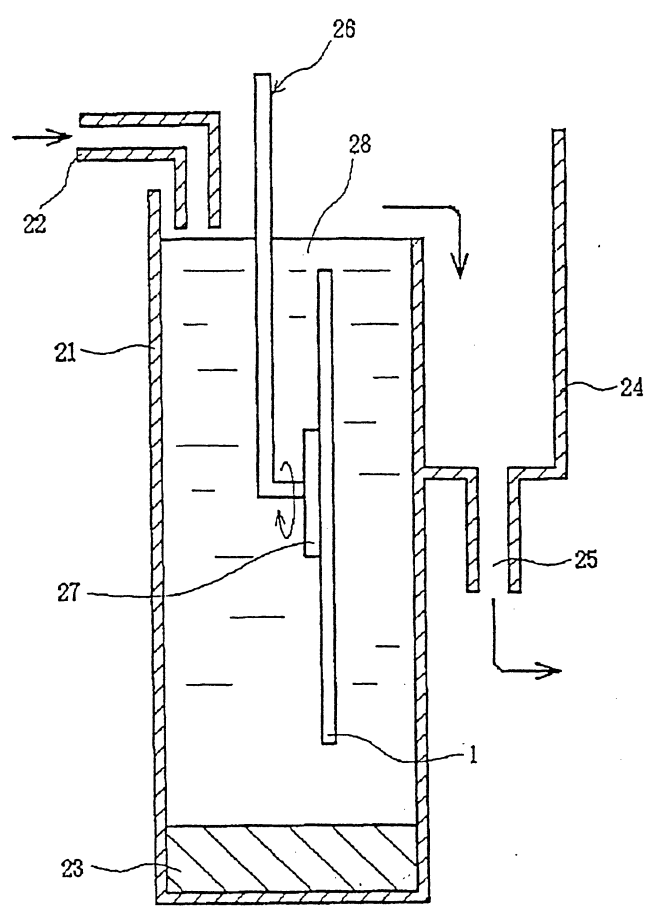


圖 12

圖式

圖 1

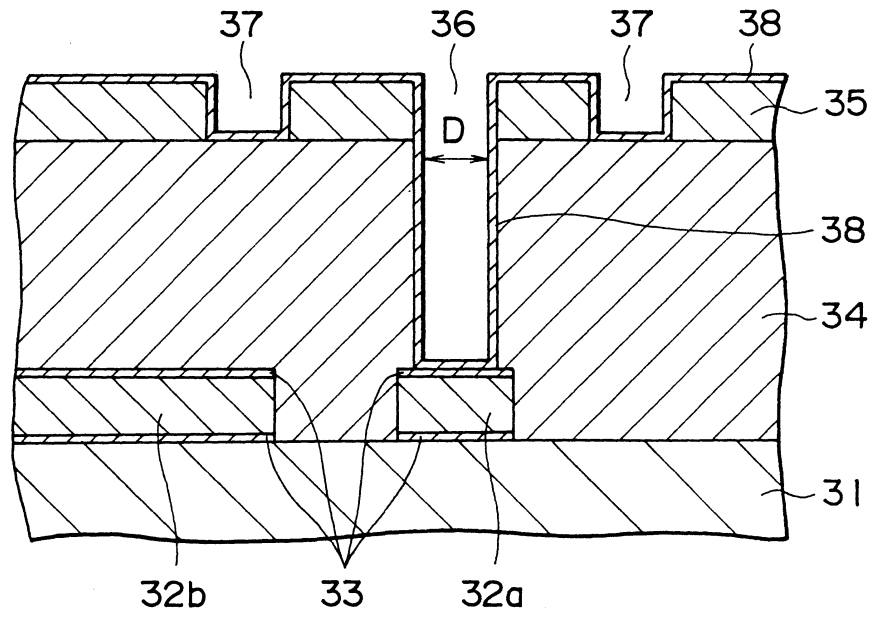
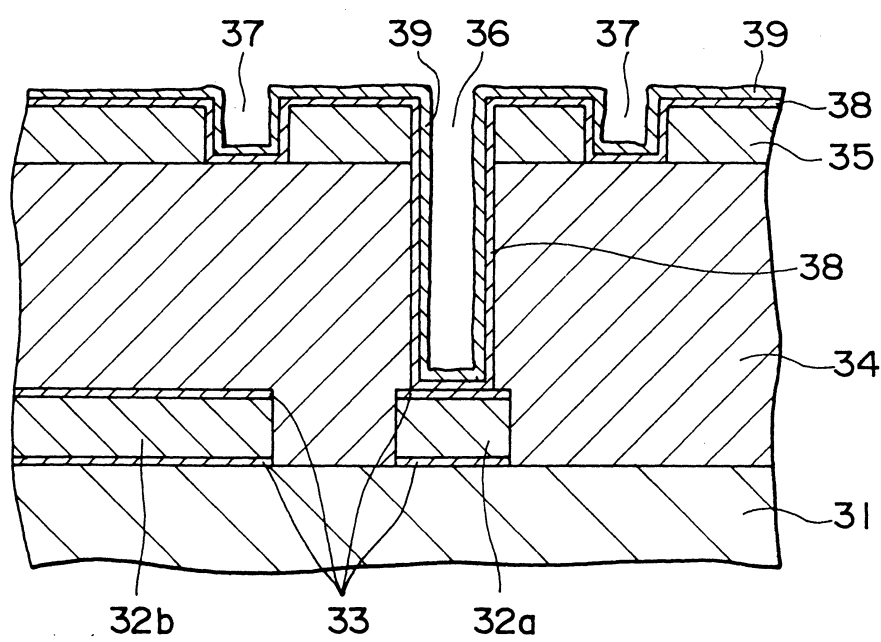


圖 2



圖式

圖 3

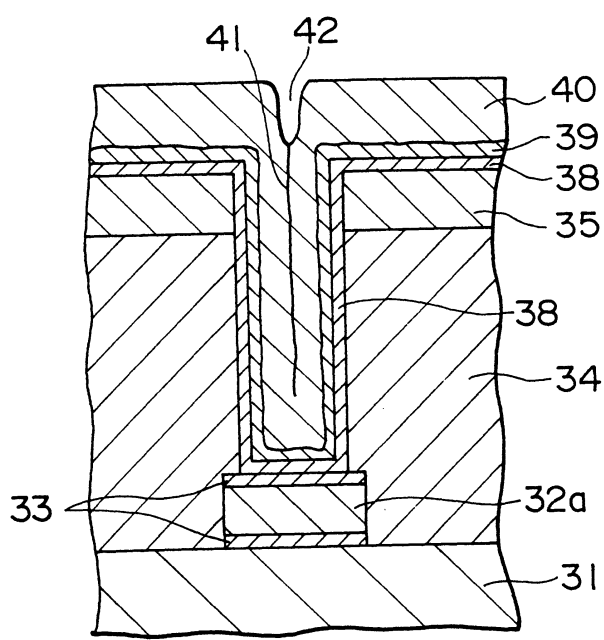
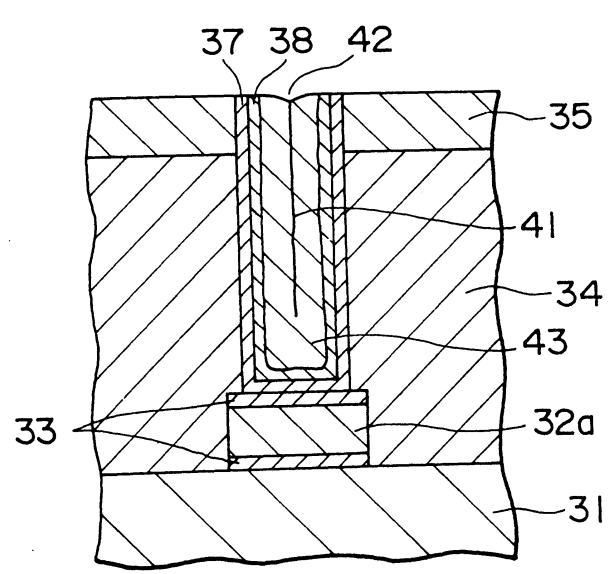


圖 4



圖式

圖 5

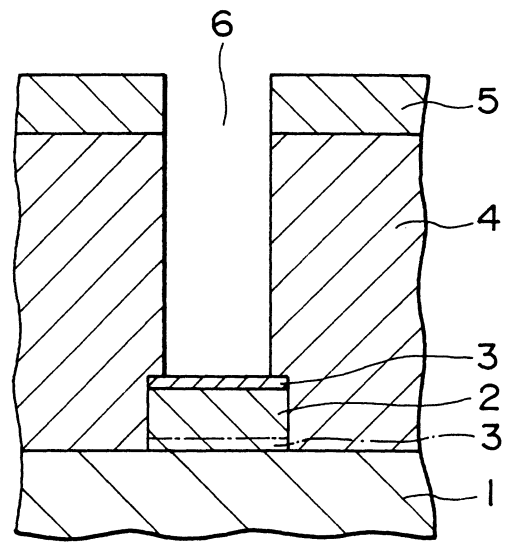
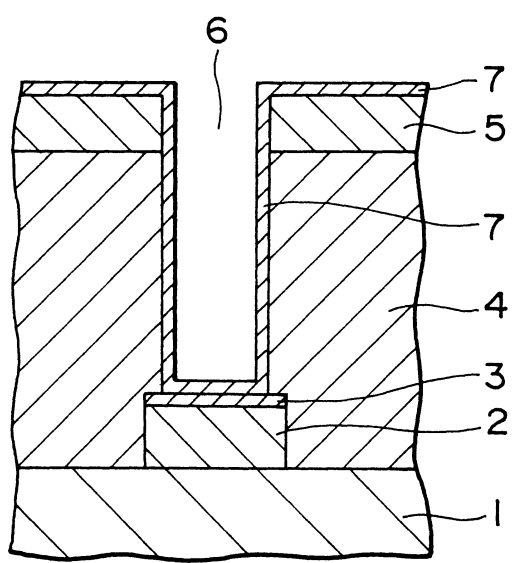


圖 6



圖式

圖 7

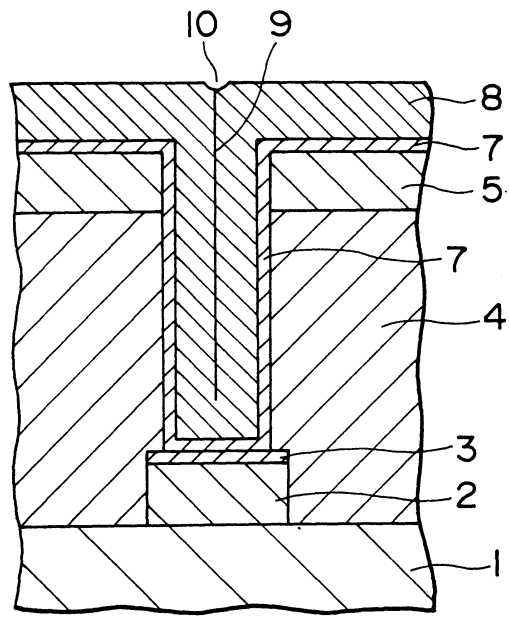
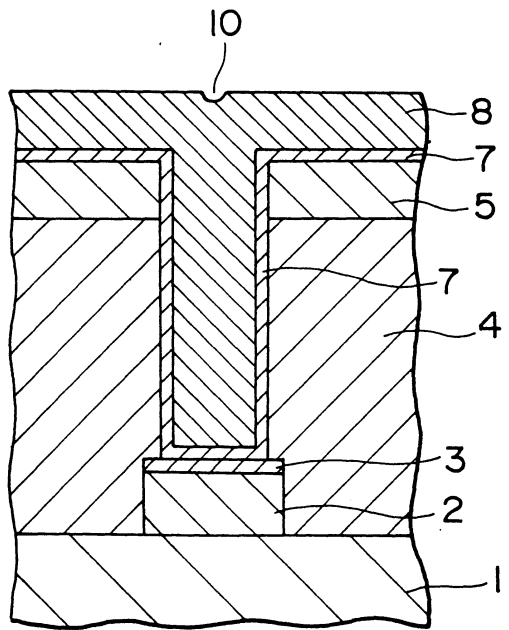


圖 8



圖式

圖 9

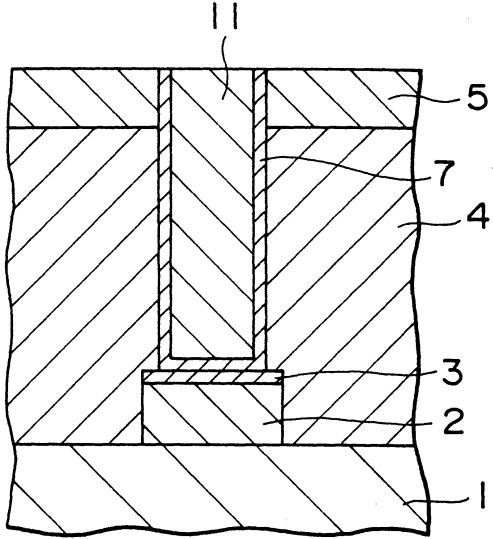
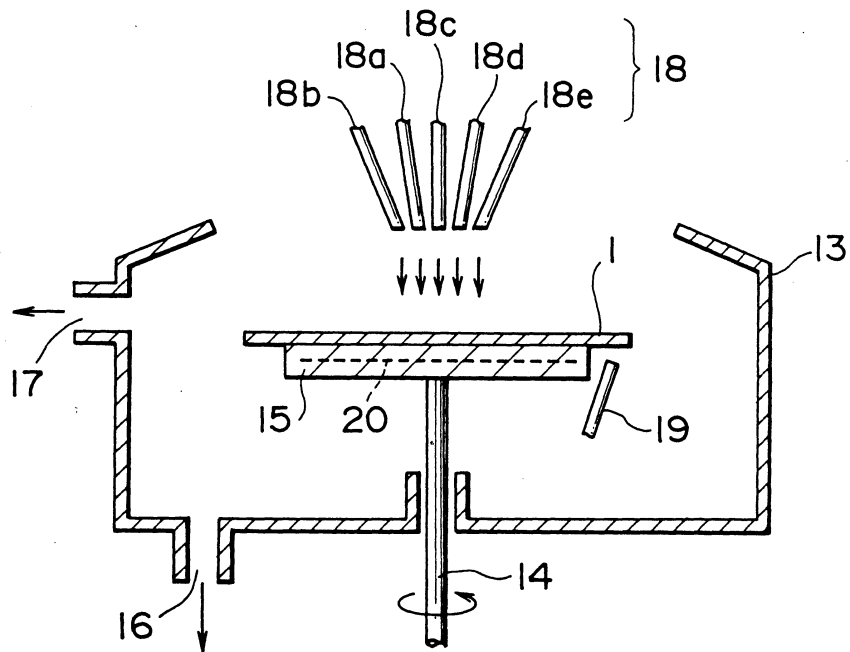
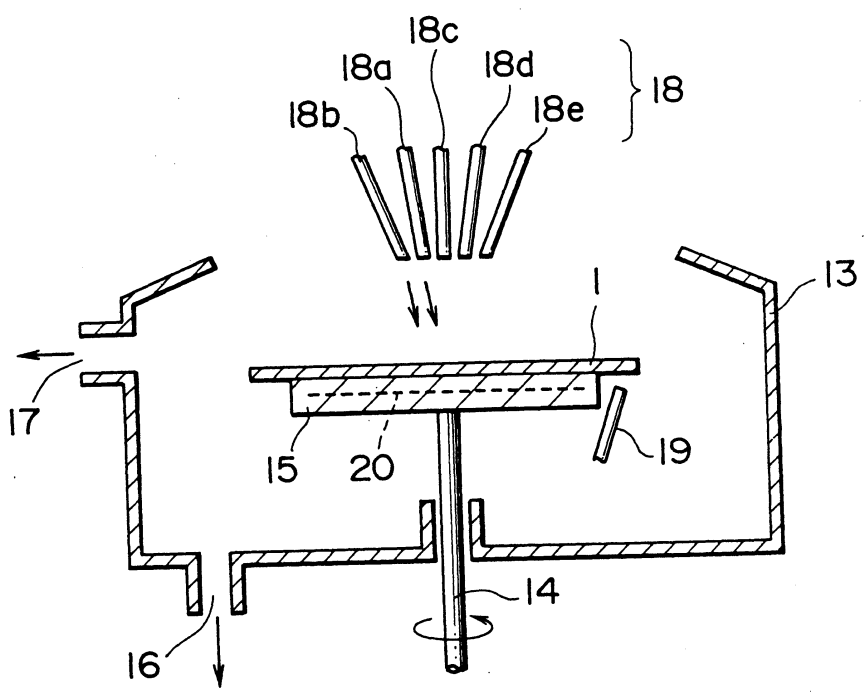


圖 10



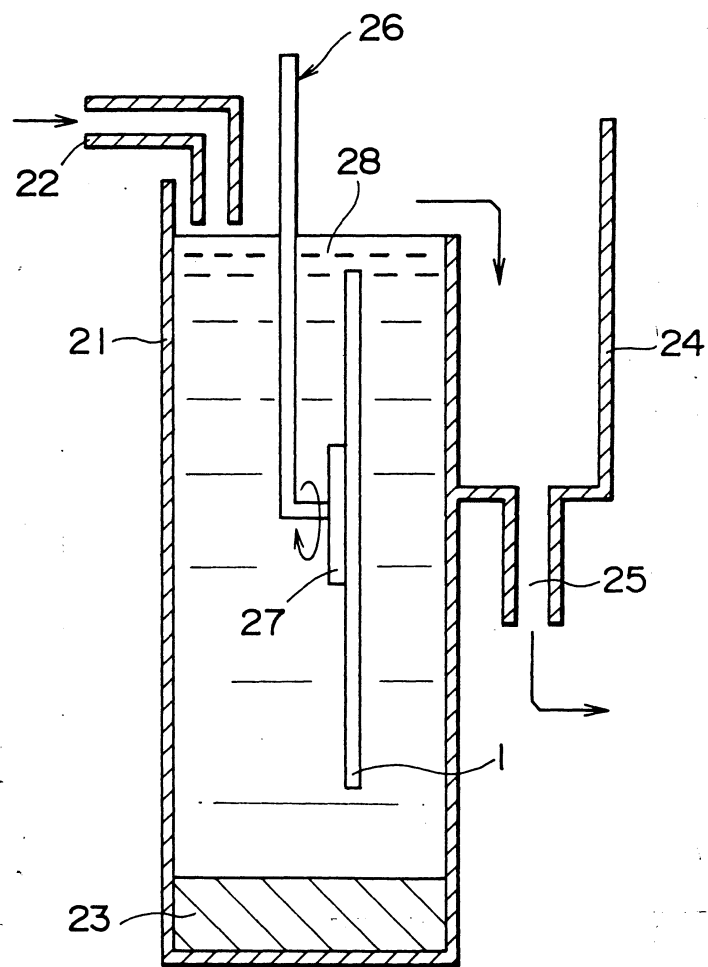
圖式

圖 11



圖式

圖 12



申請日期	89.1.14
案 號	089100540
類 別	C>C18/16

修正
91.12.20 補充

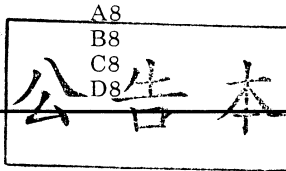
公告本

中文說明書替換本(91年12月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		526280
一、發明 名稱	中 文	鍍層之方法與裝置，及鍍層結構
	英 文	METHOD AND APPARATUS FOR PLATING, AND PLATING STRUCTURE
二、發明人 創作	姓 名	1.由尾 啟 AKIRA YOSHIO 2.瀨川 雄司 YUJI SEGAWA
	國 籍	均日本
	住、居所	均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日商新力股份有限公司 SONY CORPORATION
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
	代 表 人 姓 名	出井 伸之

裝 訂 線



六、申請專利範圍

修正
81.12.20 補充

1. 一種鍍層方法，其中對至少一孔鍍上一金屬，該方法包含以下步驟：

第一步驟為去除在一鍍層區內之原在有機物質；

第二步驟為在該第一步驟之後使該鍍層區之一表面親水化；

第三步驟為使一耦合劑與該第二步驟親水化處理後表面結合；

第四步驟為在該第三步驟之後使一催化金屬與該表面之耦合劑結合；

第五步驟為在該第四步驟之後讓該催化金屬曝光以使其活化；及

第六步驟為在該第五步驟之後於該活化表面上進行化學鍍。

2. 如申請專利範圍第1項之鍍層方法，其中：

在該至少一孔之一表面上形成一屏障層，然後

使該表面氧化以去除該有機物質；

在去除有機物質之後，該表面藉由一氧化劑之處理而羥基化；

在該羥基化處理之後，製備一矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑以與該羥基化表面反應，其中該矽烷耦合劑或鈦酸鹽耦合劑含有易於與一催化金屬膠體用防護劑內之一金屬組形成一配價鍵之一原子或一原子團；

在該羥基化處理之後，該表面受該催化金屬之膠體溶液處理，藉此使該催化金屬膠體所用防護劑內之金屬組